



TITLE:

Aggregation Behavior of Functional Polymers in Solution(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ogata, Yoichi

CITATION:

Ogata, Yoichi. Aggregation Behavior of Functional Polymers in Solution.
京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12930>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	緒 方 陽 一
論文題目	Aggregation Behavior of Functional Polymers in Solution (溶液中における機能性高分子の凝集挙動に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、機能性材料として用いられる種々の共重合体の溶液中における凝集挙動に関する実験的研究の結果をまとめたものであり、6章からなっている。</p> <p>序論である第1章では、まず、高分子を原材料とする製品の性能と溶液中における高分子の凝集体形成との関係について述べ、企業の品質検査において高分子溶液中の凝集体の特性解析が重要であることを指摘している。続いて、高分子凝集体の特性解析にあたって、企業で用いられてきた従来の分析方法に比べ、光散乱法が優れていることを述べている。また、品質検査のみならず、材料研究・開発段階においても光散乱法が分析法として有用であることを述べた上で、本論文の目的と位置付けを明らかにし、その構成について述べている。</p> <p>第2章では、光学材料として用いられる、極性モノマーである8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデク-3-エン（MMT）と非極性モノマーであるジシクロペンタジエン（DCP）からなるランダム共重合体の開環メタセシス重合法による合成と、それを種々の溶媒に溶かした溶液に関する静的および動的散乱（SLS および DLS）測定結果について述べている。まず、モノマーの反応性の違いから、合成された共重合体のモノマー組成は不均一であり、開始末端側では DCP、終末端側では MMT の割合が大きくなっていると推論している。その上で、極性溶媒であるテトラヒドロフランおよびジクロロメタン、非極性溶媒であるトルエン（TL）/シクロペンテン [50/50（w/w）] および TL/シクロヘキサン（CHX） [50/50（w/w）] 中での凝集挙動を、DLS から決定される緩和速度分布と（見かけの）並進拡散係数 D の濃度1次係数 k_D、および SLS から決定される第2ビリアル係数 A_2 に基づいて検討している。溶媒の極性が高くなるのにもとない、凝集体に対応する緩和速度のピーク面積が大きくなり、k_D および A_2 が小さくなることを明らかにしている。これは、共重合体の開始末端側に多く存在する DCP の疎水性により、極性溶媒中で開始末端部が凝集することが原因であると結論している。</p> <p>第3章では、リチウムイオン電池の正極バインダとして用いられるポリスチレン-<i>b</i>-ポリ(エチレン-<i>co</i>-ブチレン)-<i>b</i>-ポリスチレン（SEBS）の CHX および <i>N</i>-メチルピロリドン（NMP）溶液に関する SLS および DLS 測定結果について述べている。DLS により得られた緩和速度分布から、CHX 溶液中には SEBS の単一鎖と極少量の非常に大きい凝集体が併存し、NMP 溶液には凝集体のみが存在することを明らかにしている。SLS により得られた重量平均分子量と DLS により得られた D から評価される流体力学的半径 R_H の値から、NMP 中の凝集体の会合数は 65 と見積もられ、また凝集体の密度は単一鎖の3倍であることを明らかにしている。SEBS の2種類のブロックの CHX および NMP に対する Hildebrand—Hansen 溶解度パラメータ δ の値から、CHX は何れのブロックに対しても良溶媒であり、NMP はスチレンブロックに対してのみ良溶媒であることを明らかにし、その上で、SLS により得られる根平均二乗回転半径と R_H の比 ρ の値から、NMP 中の SEBS 凝集体はエチレン/ブチレンブロックをコア、スチレンブロックをシェルとするコアシェル型ミセル構造をとることを明らかにしている。さらに、得られた実験データと文献データとの比較により、溶媒極性が高くなるのに</p>			

ともない SEBS のミセル形成が促進されると結論している。

第 4 章では、生体材料として用いられる、ポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート) (PBLG) とポリイソプレン (PIP) のブロック共重合体 PBLG-*b*-PIP-*b*-PBLG (GIG) の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液および DMF/TL 混合溶媒溶液に関する DLS 測定の結果について述べている。混合溶媒中の TL の重量分率が 0 から 50% へと増加するのにもともない、凝集体に対応する緩和速度分布のピークの面積は小さくなり、最終的に消失することを明らかにしている。また、 δ の極性項および水素結合項の増加にもともない単一鎖に対応する緩和速度分布ピーク面積と凝集体のそれとの比は大きくなることを明らかにしている。この結果から、GIG の凝集体は PIP ブロックが凝集したコアから曲がり難い PBLG 鎖が外側に向けて伸びたような形態をとると結論している。また、GIG と同一分子量を持つ PBLG および PIP ホモポリマーとの比較を行い、 R_H の値は三つの高分子で余り違わないが、 k_D の値は $GIG \approx PBLG < PIP$ となることから、GIG の溶解性は PBLG ブロックによって支配されていると推測している。

第 5 章では、燃料電池向け高分子電解質膜の電極バインダとして用いられる、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) とメタクリル酸トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル (TRIS) からなるランダム共重合体 (AMPS/TRIS) の水溶液あるいは重水溶液に関する ^1H 核磁気共鳴 (NMR)、SLS、DLS、および表面張力測定の結果と、その水溶液からドロップキャストで作製した薄膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果について述べている。NMR スペクトルでは AMPS に対応するピークのみが観測され、疎水性の強い TRIS 部分の運動性が極めて低くなっていることを明らかにしている。また、SLS および DLS の結果から AMPS/TRIS は水溶液中で凝集体を形成すること、表面張力測定から AMPS/TRIS 水溶液の界面活性が低いことを明らかにしている。さらに、TEM 観察から、AMPS/TRIS の凝集体は 2 元ブロック共重合体が形成するような明確なミセル構造を形成しないことを明らかにしている。

第 6 章では、導電性膜として用いられる、無水ビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、4,4'-オキシジアニリン、および 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルからなる 3 元共重合体ポリイミドを、3 種類の溶媒 NMP、NMP/CHX [50/50 (w/w)], および NMP/ γ -ブチラクトン [50/50 (w/w)] 中で 5 ないし 10 時間重合し、得られたイミド化率の異なる 6 種の共重合体を用いた重合溶媒に溶かした溶液に関する SLS および DLS 測定の結果について述べている。定性的にはイミド化率が増加するのにもともない A_2 は減少するが、定量的には低極性の NMP/CHX を用いた場合は他の二つを用いた場合より A_2 値が小さいことを、また、 k_D は NMP/CHX を用いた場合に他の二つの場合に比べ顕著に小さくなることを明らかにしている。これはポリアミド酸が NMP および NMP/ γ -ブチラクトンのような非プロトン性極性溶媒と安定な複合体を形成するという良く知られた事実に起因すると結論している。また、DLS の結果から、調製した共重合体ポリイミドは稀薄濃度領域においても溶液中で凝集体を形成し、凝集体のサイズは重なり濃度付近から濃度の増加にもともない大きくなることを明らかにしている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光学材料、二次電池材料、燃料電池材料、生体材料、導電性有機材料などの最新の機能性材料として用いられる種々の共重合体の溶液中における凝集挙動を静的および動的光散乱法を用いて実験的に研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカ-3-エンとジシクロペンタジエンからなるランダム共重合体を合成し、テトラヒドロフラン中、ジクロロメタン中、トルエン (TL) /シクロペンテン混合溶媒中、および TL/シクロヘキサン (CHX) 混合溶媒中における凝集挙動について検討した。共重合体は極性溶媒中では大きなサイズの凝集体を形成するが、低極性溶媒中では余り凝集しないという知見を得た。
2. ポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレン (SEBS) の CHX および *N*-メチルピロリドン (NMP) 中における凝集挙動について検討した。SEBS は CHX 中で分子分散するが、NMP 中では会合数 65 で単一鎖の 3 倍の密度を持つコアシェル形ミセル構造の凝集体を形成するという知見を得た。
3. ポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート) (PBLG) とポリイソプレン (PIP) の共重合体 PBLG-*b*-PIP-*b*-PBLG はジメチルホルムアミド中で凝集体を形成し、溶液に TL を添加して溶媒極性を低くすると次第に凝集体のサイズは小さくなり、最終的に凝集体が消失するという知見を得た。
4. 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とメタクリル酸トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルからなるランダム共重合体は水溶液中で余り密でないミセルを形成し、その水溶液は余り界面活性が高くないという知見を得た。
5. 無水ビスシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸, 4,4'-オキシジアニリン, および 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルからなる 3 元共重合体ポリイミドは NMP, NMP/CHX [50/50 (w/w)] 中、あるいは NMP/ γ -ブチラクトン [50/50 (w/w)] 中で凝集体を形成するが、稀薄濃度領域では凝集体のサイズは小さく、重なり濃度程度の濃度領域では濃度増加にともないサイズが大きくなるという知見を得た。

以上、要するに本論文は、種々の機能性高分子の溶液中の凝集挙動に対する溶媒種や濃度の影響に関する基礎的知見を与えるとともに、高分子材料の研究開発あるいは品質管理に対して有効な指針を与えるものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。